

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-15295  
(P2003-15295A)

(43)公開日 平成15年1月15日(2003.1.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A 5 F 0 3 3
7/11		7/11	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
21/768		21/90	C
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2001-196069(P2001-196069)

(22)出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 新田 和行

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 三村 岳由

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジストパターン形成材料

(57)【要約】

【課題】 ビアファーストのデュアルダマシン法により半導体デバイスを製造する場合に要求される微細パターンに対応可能な高解像性のレジストパターンを与えることができ、しかもレジスト残りを生じないレジストパターン形成材料を提供する。

【解決手段】 第一層間絶縁層、エッチングストッパー層及び第二層間絶縁層を順次積層した基材上に、(A)水酸基の水素原子の少なくとも一部が酸解離性溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレン及び(B)放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布層を設けてなるレジストパターン形成材料において、(A)成分として塩酸による解離試験後の酸解離性溶解抑制基の残存率が40%以下のものを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一層間絶縁層、エッチングストッパー層及び第二層間絶縁層を順次積層した基材上に、(A) 水酸基の水素原子の少なくとも一部が酸解離性溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレン及び(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布層を設けてなるレジストパターン形成材料において、(A) 成分として塩酸による解離試験後の酸解離性溶解抑制基の残存率が40%以下のものを用いたことを特徴とするレジストパターン形成材料。

【請求項2】 (A) 成分における酸解離性溶解抑制基が低級アルコキシアルキル基である請求項1記載のレジストパターン形成材料。

【請求項3】 (A) 成分が( $a_1$ ) ヒドロキシスチレン単位と( $a_2$ ) その水酸基の少なくとも一部の酸素原子が低級アルコキシアルキル基で置換されたヒドロキシスチレン単位からなるポリヒドロキシスチレンである請求項1又は2記載のレジストパターン形成材料。

【請求項4】 (B) 成分がビスアルキルスルホニルジアゾメタンの中から選ばれた少なくとも1種の酸発生剤である請求項1ないし3のいずれかに記載のレジストパターン形成材料。

【請求項5】 (B) 成分がビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン又はこれらの混合物である請求項4記載のレジストパターン形成材料。

【請求項6】 (B) 成分が、さらに上記ジアゾメタンに対し、2〜5質量%のオニウム塩を配合してなる酸発生剤である請求項4又は5記載のレジストパターン形成材料。

【請求項7】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物が第三級脂肪族アミンを含有する請求項1ないし6のいずれかに記載のレジストパターン形成材料。

【請求項8】 第一層間絶縁層又は第二層間絶縁層あるいはその両方が誘電率3.0以下のシリコン酸化膜からなる請求項1ないし7のいずれかに記載のレジストパターン形成材料。

【請求項9】 エッチングストッパー層が窒化ケイ素、炭化ケイ素又は窒化タンタルからなる請求項1ないし8のいずれかに記載のレジストパターン形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイス製造用として好適なレジストパターン形成材料、さらに詳しくいえば、ビアファーストのデュアルダマシン法によりビアホールを形成した後で配線溝を形成する際に用いるのに好適なレジストパターン形成材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの集積化は高まる一方であり、既にデザインルール0.20 $\mu$ m付近のLSIの量産が開始され、近い将来にはデザインルール0.15 $\mu$ m付近のLSIの量産も実現される状況にある。

【0003】ところで、最近、化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案され、これは基材樹脂としてノボラック樹脂を、感光剤としてナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用いる従来の非化学増幅型のポジ型レジストに比べ、解像性や感度が優れているところから、次第にこのものの使用に移行しつつある。

【0004】そして、このような化学増幅型ポジ型レジスト組成物としては、例えば基材樹脂として、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン]とp-ヒドロキシスチレンとの共重合体を、酸発生剤としてビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンのようなスルホニルジアゾメタン系酸発生剤を用いたものが知られている(特開平5-249682号公報)。

【0005】これは、溶解抑制基として比較的弱い酸で解離するアセタール基と比較的弱い酸を発生するスルホニルジアゾメタン系化合物とを組み合わせることにより、高解像性のレジストパターンを形成させるものであるが、アセタール基のみを有する基材樹脂を用いた場合には、いったん形成されたレジストパターンが経過的に細る傾向がある上、耐熱性、基板依存性などの点で、必ずしも満足できるものではないため、実用化は困難である。

【0006】このような欠点を克服するために、アセタール基に加え、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基のような弱酸では解離しにくく、強酸で解離する酸解離性基を共存させた共重合体や混合樹脂を、スルホニルジアゾメタン系酸発生剤を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案され、現在ではこれが主流となっている。

【0007】他方において、半導体デバイスの微細化に伴い、その製造プロセスは、これまでの反応性イオンエッチング(RIE)技術を用いたA1配線から、ダマシン技術を用いるA1・Cu配線又はCu配線へと移りつつあり、次世代、次々世代の半導体製造プロセスでは、ダマシン技術が主役になることが予想されている。

【0008】ところで、このダマシン技術には、配線溝を先に形成するトレンチファースト法とビアを先に形成するビアファースト法の2種類存在するが(平成10年5月30日、株式会社リアライズ社発行、深水克郎編、「Cu配線技術の最新の展開」、第202〜205ページ)、後者のビアファーストのデュアルダマシン法によりその配線溝を形成する際、前記した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィプロセスによりレジストパターンを形成すると、ビアの上部に現像不良のレジスト残りを生じるという欠点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このようなビアファーストのデュアルダマシン法により半導体デバイスを製造する場合に要求される微細パターンに対応可能な高解像性のレジストパターンを与えることができ、しかもレジスト残りを生じないレジストパターン形成材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らはビアファーストのデュアルダマシン法に用いるレジストパターン形成材料について種々研究を重ねた結果、(A) 水酸基の水素原子の少なくとも一部が酸解離性溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレン及び(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の(A) 成分として所定の解離試験により低い残存率を示す酸解離性溶解抑制基を含むポリヒドロキシスチレンを用いることにより、高解像性、高感度を有し、かつレジスト残りの少ないレジストパターン形成材料が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、第一層間絶縁層、エッチングストッパー層及び第二層間絶縁層を順次積層した基材上に、(A) 水酸基の水素原子の少なくとも一部が酸解離性溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレン及び(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布層を設けてなるレジストパターン形成材料において、(A) 成分として塩酸による解離試験後の酸解離性溶解抑制基の残存率が40%以下のものを用いたことを特徴とするレジストパターン形成材料を提供するものである。

【0012】前記の塩酸による解離試験は、(A) 成分を有機溶剤に溶解し、この樹脂溶液と均一な溶液となる量内の塩酸を加え10〜30℃、例えば室温において10分間かきまぜ、酸解離性溶解抑制基を解離させることによって行われる。この際の塩酸としては、10質量%濃度のものが用いられる。また、処理温度として上記の範囲を用いる。また、(A) 成分を溶解する有機溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましく、(A) 成分の濃度は10質量%である。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明における基材は、基板とその上に積層した第一層間絶縁層、エッチングストッパー層及び第二層間絶縁層から構成されている。そして、基板としては、通常半導体デバイス製造の際に慣用されている基板、例えばシリコンウエーハが用いられる。また、第一層間絶縁層及び第二層間絶縁層としては、低誘電率材料、すなわち誘電率3.0以下の材料からなる絶縁膜が用いられる。このものは、ダマシン技術においては、シングルダマシン、デュアルダマシンのいずれを問

わず必須とされる層であり、例えばCVD法、有機又は無機SOG法、有機ポリマーの回転塗布法などにより形成される。

【0014】このような絶縁層の例としては、プラズマCVD法によるシリコン酸化膜[「Black Diamond」(アプライドマテリアルズ社製)、「Coral」(Novellus社製)など]、シリコン酸化膜中のケイ素が水素原子と結合したSi-H基を有する水素含有シリコン酸化膜、ポリイミド膜、ベンゾシクロブテン重合体膜、シリコン酸化膜中のケイ素原子がメチル基のようなアルキル基と結合したアルキル基含有シリコン酸化膜、フッ素含有シリコン酸化膜、フッ素基剤樹脂膜、シリコン多孔質材料とフッ素基剤樹脂との混合物質、アリーレンエーテル系重合体膜、フッ素基剤樹脂とシロキサン基剤樹脂との混合物膜、ポリキノリン基剤樹脂膜、ポリキノキサリン基剤樹脂膜、フラーレン膜などを挙げることができる。

【0015】次に、第一層間絶縁層と第二層間絶縁層との間に設けられるエッチングストッパー層は、トレンチすなわち配線溝又はビアの高精度のエッチングを行う場合に、トレンチ又はビアの下に設けられる層で、過度のエッチングを防止するためのものである。このような層としては、例えば窒化ケイ素(SiN)、炭化ケイ素(SiC)、窒化タンタル(TaN)があり、これをCVD法によって形成させることができる。

【0016】これらの層の厚さとしては、通常第一及び第二層間絶縁層が1000〜3000Å、好ましくは2000〜3000Åの範囲、エッチングストッパー層が500〜1000Åの範囲である。

【0017】なお、上記した基板とその上に積層した第一層間絶縁層、エッチングストッパー層及び第二層間絶縁層から構成される本発明における基材は、用途に応じ、さらに第二層間絶縁層上に炭酸化ケイ素(SiOC)、窒化ケイ素(SiN)などのハードマスク層を膜厚500〜1200Å、好ましくは500〜1000Åで形成していてもよい。

【0018】また、上記基材におけるエッチングストッパー層は、第一及び第二の層間絶縁膜の誘電率を上昇させてしまうおそれがあるため、このようなエッチングストッパー層を介さないで膜厚3000〜7000Å、好ましくは4000〜6000Åの層間絶縁膜層及びこの上に形成される上記ハードマスク層の2層構造体でもよい。

【0019】本発明のレジストパターン形成材料は、前記した構造をもつ基材の第二層間絶縁層の上に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布層が設けられているが、この化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、(A) 水酸基の水素原子の少なくとも一部が酸解離性溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレン及び(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するものであ

る。

【0020】本発明においては、上記の(A)成分として、塩酸による解離試験、すなわち液温10～30℃に保持された(A)成分の10質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液100質量部に濃度10質量%の塩酸10質量部を加え、10分間かきまぜる試験の後で、酸解離性溶解抑制基の残存率が40%以下の酸解離性溶解抑制基で水酸基の水素原子の少なくとも一部が置換されたポリヒドロキシステレンを用いることが必要である。

【0021】前述したように、本発明者らの知見によると、ポジ型レジスト組成物について、ビア上のレジスト残りを防ぐには、上記した解離試験により低い残存率を示す酸解離性溶解抑制基を用いる必要があるが、これは強酸でなければ解離しにくい酸解離性溶解抑制基、例えば低級アルコキシアルキル基よりも解離しにくい溶解抑制基を含まないものを用いなければならないことを意味する。

【0022】ところで、従来の技術で説明したように、これまでエトキシエチル基のような酸解離性溶解抑制基、いわゆるアセタールタイプの化学増幅型ポジ型レジスト組成物については、基剤樹脂成分として、比較的弱い酸でも解離するアルコキシアルキル基に、強酸でなければ解離しにくい第三級アルコシカルボニル基、第三級アルキル基、環状エーテル基を組み合わせた酸解離性溶解抑制基をもつポリヒドロキシステレンを用いることが普通であった。

【0023】しかしながら、本発明においては、上記のような強酸でなければ解離しにくい酸解離性溶解抑制基の存在を排除した基剤樹脂成分が用いられる。これは、このような強酸でなければ、解離しにくい酸解離性溶解抑制基は、塩酸による解離試験後の酸解離性溶解抑制基の残存率が40%を超える基に相当し、基剤樹脂成分中にこのような基が存在すると、ビア上のレジスト残りが発生しやすくなるからである。

【0024】このような基剤樹脂成分としては、 $(a_1)$ ヒドロキシステレン単位と $(a_2)$ ヒドロキシステレンの水酸基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性溶解抑制基により置換された単位からなるポリヒドロキシステレンであって、上記酸解離性溶解抑制基が低級アルコキシアルキル基のみ、又は低級アルコキシアルキル基と、これよりも酸解離しやすい基との組合せであるものを挙げることができる。

【0025】 $(a_1)$ 単位は、アルカリ可溶性や基板への密着性を付与する単位であり、ヒドロキシステレン又はヒドロキシ $\alpha$ -メチルステレンのエチレン性二重結合が開裂して誘導される単位である。ヒドロキシル基の位置は、*o*-位、*m*-位、*p*-位のいずれでもよいが、入手が容易で低価格であることから*p*-位が最も好ましい。

【0026】また、 $(a_2)$ 単位は、上記ヒドロキシステレン単位の水酸基の少なくとも一部、すなわち全部の水酸基又は一部の水酸基の水素原子を酸解離性溶解抑制基で置換した単位であり、この単位を有することにより、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により、酸解離性溶解抑制基が脱離し、フェノール性水酸基に変化することから、露光前はアルカリ不溶性である(A)成分を露光後はアルカリ可溶性に変化させる。

【0027】本発明における(A)成分中の塩酸による解離試験後の残存率が40%以下の酸解離性溶解抑制基としては、低級アルコキシアルキル基が好ましく、このような基の例としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-イソプロポキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシ-1-プロピル基、1-n-ブトキシエトキシ基などが挙げられる。

【0028】さらに、本発明の(A)成分は、この低級アルコキシアルキル基より解離しにくい溶解抑制基を含まないことが必要である。そのような溶解抑制基とは、第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基又は環状エーテル基、例えばtert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基などが挙げられる。

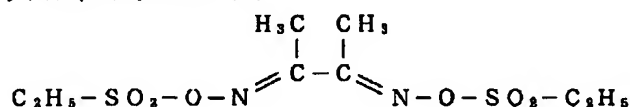
【0029】このような解離しにくい溶解抑制基を含まない限り、(A)成分は $(a_1)$ ヒドロキシステレン単位及び $(a_2)$ ヒドロキシステレンの水酸基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された単位以外の酸解離性溶解抑制基をもつ単位を含んでいてもよいが、もちろん酸解離性溶解抑制基として低級アルコキシアルキル基のみをもつ樹脂、すなわちポリヒドロキシステレンの水酸基の水素原子の一部が低級アルコキシアルキル基のみで置換された重合体であってもよい。また、異なる低級アルコキシアルキル基で水酸基の少なくとも一部の水素原子が置換された2種以上のポリヒドロキシステレンの混合物であってもよい。

【0030】そして、解像性、レジストパターン形状に優れることから、特に質量平均分子量3000～30000で、分散度1.0～6.0の範囲のポリヒドロキシステレンの水酸基の水素原子の10～60%が1-エトキシ-1-エチル基又は1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換されたポリヒドロキシステレンが好ましい。特に、レジストパターンの裾引き防止と高解像性を達成するには、これらの2種のポリヒドロキシステレンの質量比1:9ないし9:1、好ましくは5:5ないし1:9の混合物が好ましい。この(A)成分は、酸発生剤との共存下、放射線の照射により、アルカリへの溶解性が増大する。

【0031】次に、本発明における化学増幅型ポジ型レジスト組成物で前記(A)成分と併用される(B)成分すなわち放射線の照射により酸を発生する化合物としては、オニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸

発生剤、スルホニルジアゾメタン系酸発生剤などを用いることができる。

【0032】オニウム塩系酸発生剤としては、ビス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ジメチルモノフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、モノメチルジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、4-tertブトキシカルボニルメチルオキシフェニルジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネー



などが挙げられる。

【0034】スルホニルジアゾメタン系酸発生剤としては、次の化合物を挙げることができる。ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタンなどの直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタン。

【0035】これらの(B)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、透明性、適度な酸の強度及びアルカリ溶解性などの点から炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するビスアルキルスルホニルジアゾメタンが好ましい。特に、高解像性のレジストパターンが得られ、ビア上のレジスト残りを抑制するのにビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0036】また、上記ビスアルキルスルホニルジアゾメタンに対し、2~5質量%のオニウム塩を配合すると、より高解像性を達成できるため好ましい。そのようなオニウム塩としては、ビス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。

【0037】これらの(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

【0038】本発明で用いる化学増幅型ポジ型レジスト組成物には、前記した(A)成分及び(B)成分に加

ト又はノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

【0033】オキシムスルホネート系酸発生剤としては、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリル、

【化1】

え、さらに所望に応じ、引き置き経時安定性を向上させたり、酸の過度拡散を防止する有機アミンや、感度を向上させ、基板依存性を消失する有機カルボン酸、さらにはハレーション防止剤、ストリーション防止のための界面活性剤などの公知の添加剤を配合することができる。

【0039】この有機アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのような第二級又は第三級脂肪族アミンが用いられるが、特にトリアルキルアミン、トリアルカンオールアミンのような第三級脂肪族アミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせ用いてもよい。これらの有機アミンは、(A)成分に基づき、通常0.01~5質量%の範囲で用いられる。

【0040】また、有機カルボン酸としては、例えば、酢酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸などの脂肪族カルボン酸や安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。これらの有機カルボン酸は(A)成分に基づき、通常0.01~5質量%の範囲で用いられる。

【0041】上記の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、(A)成分及び(B)成分及び所望により加えられる添加成分を有機溶剤に溶解し、塗布液として用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

【0042】このような有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイ

ソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

【0043】本発明のレジストパターン形成材料は、前記した基材上に、上記のようにして調製した化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布液を塗布し、厚さ0.3～0.7 $\mu$ mの塗布層を形成させることによって製造することができる。

【0044】本発明においては、基材と化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布層の間に、基材の平坦化や基材からの反射防止、さらにはトレンチをエッチングにより形成する際のビア最下層のエッチングストッパー層などを目的とした有機反射防止膜を介在させてもよい。そのような反射防止膜は、アミノ基の水素原子の少なくとも2個がメチロール基や低級アルコキシメチル基、あるいはその両方で置換されたベンゾグアナミン、メラミン及び尿素などのアミノ系架橋剤と酸性化合物とを有機溶剤に溶解した反射防止膜形成用組成物を基材上に塗布し、乾燥し、次いで100～300℃で加熱することにより形成される。酸性化合物とは、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸などの無機酸、有機スルホン酸、有機スルホン酸エステル、活性光線により酸を発生する酸発生剤などが挙げられる。

【0045】本発明においては、特に上記アミノ系架橋剤の三量体以下の低量体が占める割合を15質量%以下に調整した有機反射防止膜形成用組成物から形成される有機反射防止膜が好ましい。反射防止膜の膜厚は0.03～0.5 $\mu$ mである。

【0046】本発明のレジストパターン形成材料は、通常のレジストパターン形成材料の場合と同様に、放射線、例えばKrF又はArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを形成させることができる。その際の放射線としては、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーのほかに、それより短波長のF<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X

線などの放射線も用いることができる。

【0047】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例中の諸物性は次のようにして測定したものである。

【0048】(1) 溶解抑制基の残存率：所定のポリヒドロキシシチレン10質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート90質量部に溶解し、10質量%濃度の樹脂溶液を調製したのち、これに10質量%濃度の塩酸10質量部を加え均一な溶液とし、23℃において10分間かきまぜて溶解抑制基を解離させ、<sup>13</sup>C-NMR法により、酸処理前後における溶解抑制基の置換率を測定し、その測定値から次式によって残存率を求めた。

【数1】

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{酸処理後の置換率}}{\text{酸処理前の置換率}} \times 100$$

【0049】(2) 感度：レジストパターン形成材料にビア上にトレンチを形成するようにマスクを介して、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）を用いて、1mJ/cm<sup>2</sup>ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、60秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃において30秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、表1記載の0.25 $\mu$ m又は0.18 $\mu$ mのレジストパターンとスペースパターンが1:1となる露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>（エネルギー量）単位で測定した。

【0050】(3) ビア上のレジスト残りの有無：上記(2)と同様の操作により得た表1記載のラインアンドスペース0.25 $\mu$ m又は0.18 $\mu$ mのレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、ビア上にレジスト残りが発生しているか否かを観察し、ないものを○、若干あるものを△、多量あるものを×として評価した。

【0051】(4) 解像度：上記(2)と同様の操作により得たラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0052】参考例

シリコンウエーハ上にプラズマCVD法により、第1のシリコン酸化膜（誘電率2.7）を形成させたのち、この酸化膜上にCVD法により、SiNの薄膜（エッチングストッパー層）を設け、さらにこのSiN膜の上にプラズマCVD法により第2のシリコン酸化膜（誘電率2.7）を設けた基材を準備した。そして、この基材には、第1のシリコン酸化膜とSiN膜と第2のシリコン酸化膜を貫通するビアが形成された。

【0053】実施例1

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン100質量部を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン10質量部を用い、これらをトリイソプロパノールアミン0.40質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターにより、ろ過し、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の塗布液を調製した。次に、参考例で得たビアが形成された基材上に、有機反射防止膜(東京応化工業社製、商品名「SWK-EX9」)を膜厚1100Åで設け、この上にスピナーを用いてこの塗布液を塗布し、90℃のホットプレート上で60秒間乾燥することにより、膜厚0.53 $\mu$ mのレジスト膜を形成させることにより、レジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

#### 【0054】実施例2

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン100質量部を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン15質量部を用い、これらをトリイソプロパノールアミン0.40質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製し、これを用いて実施例1と全く同様にレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

#### 【0055】実施例3

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部の混合物を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン5質量部とビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン10質量

部の混合物を用い、これらをトリイソプロパノールアミン0.40質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製し、これを用いて実施例1と全く同様にレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

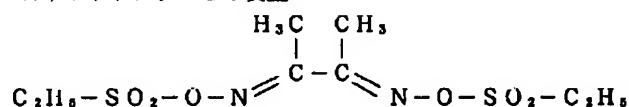
#### 【0056】実施例4

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部の混合物を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン5質量部とビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン10質量部とビス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート0.5質量部の混合物を用い、これらをトリイソプロパノールアミン0.40質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製し、これを用いて実施例1と全く同様にレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

#### 【0057】実施例5

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部の混合物を、(B) 成分としてビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン5質量部とビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン10質量部とビス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート0.5質量部と式

#### 【化2】



で表わされる化合物0.5質量部の混合物を用い、これらをトリイソプロパノールアミン0.40質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、ろ過して塗布液を調製し、これを用いて実施例1と全く同様にレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

#### 【0058】比較例1

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子

がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン30質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン70質量部の混合物を用いた以外は、全く実施例1と同様にレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。



## 【0059】比較例2

(A) 成分として、存在する水酸基の30%の水素原子がtert-ブチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン30質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン70質量部の混合物を用いた以外は、全く実施例1と同様にしてレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

## 【0060】比較例3

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン20質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン80質量部の混合物を用いた以外は、全く実施例1と同様にしてレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

## 【0061】比較例4

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン100質量部を用いた以外は、全く実施例1と同様にしてレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

## 【0062】比較例5

(A) 成分として、存在する水酸基の35%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部と存在する水酸基の35%の水素原子が1-イソプロポキシ-1-エチル基で置換された質量平均分子量8,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部の混合物を用いた以外は、全く実施例1と同様にしてレジストパターン形成材料を製造した。このものの物性を表1に示す。

## 【0063】

## 【表1】

		溶解抑制基 の残存率(%)	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	ビア上のレジスト 残りの有無	解 像 度 (μm)
実 施 例	1	29	42(0.25μm)	○	0.18
	2	29	45(0.25μm)	○	0.18
	3	29	42(0.25μm)	○	0.18
	4	29	39(0.18μm)	○	0.15
	5	29	35(0.18μm)	○	0.15
比 較 例	1	100	41(0.25μm)	△	0.18
	2	100	40(0.25μm)	×	0.18
	3	57	45(0.25μm)	△	0.18
	4	100	解像せず(0.25μm)	評価不能	解像せず
	5	57	52(0.25μm)	×	0.20

【0064】なお、この表における溶解抑制基の残存率としては、(A)成分が混合樹脂で酸解離性溶解抑制基を2種有する場合、その残存率の高い方のみを記載した。

【0065】この表から分るように、(A)成分として酸解離性溶解抑制基の残存率が40%以下のものを用いた場合には、ビア上のレジスト残りは皆無になるが、それ以外の場合は多少の差はあるにしてもレジスト残りが

認められる。

## 【0066】

【発明の効果】本発明によると、ビアファーストのデュアルダマシン法により、ビアホールを形成した後で配線溝(トレンチ)を形成する際に生じるレジスト残りを防止して、高感度で解像度の優れたレジストパターンを形成しうるレジストパターン形成材料が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 嶋谷 聡  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 大久保 和喜  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 松海 達也  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内



(9) 開2003-15295 (P2003-15295A)

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AB16 AB17  
AD03 BE00 BE07 BE10 BG00  
CB17 CB41 CB51 CC20 DA30  
DA40  
5F033 HH09 HH11 JJ01 JJ09 JJ11  
KK01 MM01 MM02 QQ04 QQ09  
QQ24 QQ25 QQ28 QQ37 RR01  
RR04 RR05 RR06 RR09 RR11  
RR21 RR22 RR23 RR24 RR25  
SS11 SS15 SS21 WW00 WW09  
XX03 XX24